

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 3 日 (03.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/000787 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 5/00, A61K 7/00, 7/48  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06214  
(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 21 日 (21.06.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2001-190144 2001 年 6 月 22 日 (22.06.2001) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清製油株式会社 (THE NISSHIN OIL MILLS, LTD.) [JP/JP];  
〒104-0033 東京都中央区新川 1 丁目 2 3 番 1 号 Tokyo (JP). 伊那食品工業株式会社 (INA FOOD INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒399-4431 長野県伊那市西春近 5 0 7 4 番地 Nagano (JP).  
(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 加知 久典 (KACHI, Hisanori) [JP/JP]; 〒222-0036 神奈川県横浜市港北区小机町 1 4 0 8-1 Kanagawa (JP). 大山 慶一 (OYAMA, Keiichi) [JP/JP]; 〒235-0023 神奈川県横浜市磯子区森 6 丁目 2 7 番 9 号 Kanagawa (JP). 小島 正明 (KOJIMA, Masaaki) [JP/JP]; 〒399-4431 長野県伊那市西春近 5 0 7 4 番地 伊那食品工業株式会社内 Nagano (JP). 酒井 武彦 (SAKAI, Takehiko) [JP/JP]; 〒399-4431 長野県伊那市西春近 5 0 7 4 番地 伊那食品工業株式会社内 Nagano (JP).

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS GEL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性ゲル組成物

(57) Abstract: An aqueous gel composition, characterized in that it comprises at least one paste material selected from galactomannans, xanthan gum and one or more of sequestering agents, and is adjusted to have a pH such that it exhibits a sequestering performance of a predetermined level or higher. The aqueous gel composition exhibits high gel strength and high water-holding capability, and also is lowered in its gelling temperature and viscosity in a sol state and thus exhibits excellent processability.

(57) 要約:

ゲル強度及び保水性が高く、加工性に優れた水性ゲル組成物を得る。  
水性ゲル組成物において、ガラクトマンナン類の中から選ばれる少なくとも 1 種以上の糊料とキサンタンガムと金属イオン封鎖剤の 1 種以上を必須成分とし、アルカリ土類金属イオンに対して一定以上の封鎖能を発揮する pH に調整することで、ゲル強度及び保水性の高い、ゲル化温度及びゾルの粘度が低下したゲル化物を得られ、容易に加工できる水性ゲル組成物を得るに至った。

すなわち、本発明はガラクトマンナン類の 1 種以上とキサンタンガムと金属イオン封鎖剤を組み合わせ、アルカリ土類金属イオンに対して一定以上の封鎖能を発揮する pH に調整することを特徴とする、水性ゲル組成物である。



(74) 代理人: 伊丹 勝, 外(ITAMI,Masaru et al.); 〒102-0073 東京都千代田区九段北4丁目2番11号第2 星光ビル301号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 水性ゲル組成物

## 5   〔技術分野〕

本発明は強度に優れ、且つ加工性に優れる水性ゲル組成物に関し、詳しくはガラクトマンナン類より選ばれる少なくとも1種以上の糊料と、キサンタンガムと、金属イオン封鎖能を有する塩類の1種または2種以上とを組み合わせ含有した水性ゲル組成物に関する。

## 10   〔背景技術〕

水性ゲル化剤は医薬品、医療器具、医薬材料、化粧品、家庭用品などに使用されており、水性合成高分子や天然高分子などが用いられている。代表的な物質としては、合成高分子としてポリビニルアルコール、ポリ  
15   アクリル酸ナトリウムなど、天然高分子としてはカラギナン、ゼラチン、ジェランガム、寒天、アルギン酸ナトリウムなどが知られている。

一般に水性ゲル組成物を得る場合、糊料及びその他成分を均一に加温溶解した後、充填・冷却を行い、製品とする場合もあるが、多くは充填前にバルク品の検査をするため、加温溶解したゾル状態ではなくゲル状態  
20   で保管し、検査合格後に充填ラインに移し、再加熱して充填していた。そのために水性ゲル組成物のゾル→ゲル転移温度が高い場合、再加熱する時間、エネルギーが多くかかるだけでなく、ライン全体を高温に保温する必要があり、コストや設備上の制約が多かった。しかし逆にゾル→ゲル転移温度が40℃より低い場合には、保管・輸送中に性状が変化し、製品安定性に影響を及ぼすため好ましくない。

25   天然高分子の形成する水性ゲルは、生分解性や人体に対する安全性、化学合成反応によって生じる廃水、排ガス、廃溶剤などの環境への問題を考慮することなく、産業上のどの分野においても安心して使用できる、汎用性の広い物質であるが、カラギナン、ジェランガムはカルシウムやマグネシウム等金属イオンと反応させる必要があり、寒天は排液を生じ

やすく、ゼラチンは蛋白質のため、等電点付近のpHでは不溶化してしまうなどの問題を抱えている。

また、ローカストビーンガム等のガラクトマンナン類とキサンタンガムを併用すると、排液のほとんどない強固なゲルを形成することはよく  
5 知られ、食品、化粧品、家庭用品などへの応用もされている。しかし、このゲル組成物はゾルーゲル転移温度が65℃と高いため、水性ゲル材料として用いる場合、製造時特に充填時には配管などの温度をそれ以上に保ったまま作業をしなければならず、処方中へ高温での安定性が悪い成分を配合することが困難であった。またゾル状態の粘度が高いことや、  
10 ゾルであっても完全な流動体ではなく、形を保ったまま流れようとする性質を有するため、一定量を充填することが困難であり、問題を起こすことがしばしばあった。このため、このゲルは強度、保水性など、水性ゲルとして群を抜く優れた性状を持つにも関わらず、その使用頻度は低く、敬遠されてきた。

15 〔発明の開示〕

以上のようなことから、高いゲル強度を有しながら、適度なゾルーゲル転移温度を有し、加工が容易な物性を有する水性ゲル組成物が強く望まれており、本発明ではそれらの要求を満たす水性ゲル組成物を得ることを目的とする。

20 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ガラクトマンナン類の中から選ばれる少なくとも1種以上の糊料と、キサンタンガムと、金属イオン封鎖剤の1種または2種以上を必須成分とし、アルカリ土類金属イオンに対して一定以上の封鎖能を発揮するpHに調整した水性ゲル組成物が、高いゲル強度を有し、且つ適度なゾルーゲル転移  
25 温度を有し、加工が容易な水性組成物を与えることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、A成分：1種類以上のガラクトマンナン類からなる糊料、B成分：キサンタンガム、C成分：1種類以上の金属イオン封鎖剤、及び水を含有する水性ゲル組成物であって、該水性ゲル組成物

のpHが、C成分1g当たりが30mg以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるpH範囲内であって、それらの質量比がA成分：B成分＝1：4～4：1、かつ、（A成分＋B成分）：C成分＝1：10～99：1である水性ゲル組成物を提供する。

- 5 本発明に係る水性ゲル組成物においては、水性ゲル組成物中の（A成分＋B成分）の含量が0.1～10質量％であることが好ましい。

また、本発明に係る水性ゲル組成物において、C成分1g当たりが30mg以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるpHの範囲が、pH5～12の範囲であることが好ましい。

- 10 さらに、本発明に係る水性ゲル組成物において、ゾル－ゲル転移温度が45～60℃の範囲にあることが好ましい。

また、本発明は、前記水性ゲル組成物を含有するパック状化粧料を提供する。

- 本文中のゲル強度とは、特に断わりのない場合は、レオメーター測定  
15 で得られるデータのうち、破断強度（g/cm<sup>2</sup>）を指し示すものとする。

本発明でいう水性ゲル組成物とは、水溶液や水中油型乳化物などの水層に、高分子化合物が膨潤することで、3次元架橋構造を形成し、粘性のある液体から、かなり硬い固体まで変化するものであり、この架橋構造は化学反応による必要はなく、水素結合のような2次結合によっても  
20 可能である。

従来のガラクトマンナン類とキサンタンガムのゲル組成物は、ゾル－ゲル転移温度は約65℃と高く、ゾル化して流動性を出すためには80℃以上の加熱が必要で、なおかつ得られるゾルの粘度は高く、作業性も悪かった。

- 25 一方、本発明の水性ゲル組成物は、45～60℃の温度領域においてゲル－ゾル転移点を有するため、ゲル強度はガラクトマンナン類とキサンタンガムのゲル組成物と同等かそれ以上でありながら、60～80℃程度の加熱によって容易にゾル化状態とすることができる。また、このゾル－ゲル転移は何度でも可逆的に行うことができる。

したがって、再加熱による充填加工が容易であり、熱に不安定なものでも余計な熱履歴がかからず配合ができ、さらにその転移温度は保存温度や輸送中に性状の変化することが少ない温度範囲であるため、従来にない水性ゲル材料として汎用性は広い。また本発明の水性ゲル組成物の  
5 固化前のゾル及び、水性ゲル組成物を加熱溶解して得られるゾルの粘度は低だけでなく、従来のガラクトマンナン類とキサンタンガムのゾル特有の保形しながら流動する性質を持たず、ほぼ完全な流動体の性質を示すため、一定量充填することが容易である。ただし、ゾル→ゲル転移温度が30℃より低い場合には、保管・輸送中に性状が変化し、製品安  
10 定性に影響を及ぼすため好ましくない。

本発明において、金属イオン封鎖剤を加えることにより、粘度低下に併せてゾルの物性が変化することで、加工性が改善されていると考えられるため、高粘度であっても加工性が良好な場合もあり、粘度測定のみで加工性を議論することは困難ではあるが、例えば水性成分中において  
15 ガラクトマンナン類の中から選ばれる少なくとも1種以上の糊料とキサンタンガムの総和の濃度が1質量%のときの、水性ゲル組成物の加工性を、水性ゾルの粘度値により評価するとき、BL型粘度計において60℃、6rpmで1~30000mPa・sであると作業が容易で、さらに好ましくは1~10000mPa・sであるとよい。

20 本発明のガラクトマンナン類とは、D-マンノース主鎖にD-ガラクトース側鎖を持つ多糖類で、天然多糖類の例としては、ローカストビーンガム、タラガム、グァーガム、カシアガム、フェヌグreekガム等が挙げられる。その中でもローカストビーンガムが物性の面でもっとも優れている。これらの多糖類は未精製品、精製品が市販されているが、本  
25 発明においては、そのどちらを使用しても、目的の水性ゲル組成物の物性を損なうものではない。

キサンタンガムは、微生物キサントモナス・カンペストリス(Xanthomonas campestris)により、澱粉、グルコース、ショ糖等の炭水化物から発酵して作られる微生物多糖類の一種である。

これを水に分散させると、チクソトロピー性の粘性液を与え、その特異な性質は食品、化粧品、インキなどさまざまな分野に応用されている。

ガラクトマンナン類の水溶液とキサンタンガム水溶液は、それぞれ粘性液であるが、それらを組み合わせると水性ゲルを形成することは良く知られた事実であり、ガラクトマンナン類とキサンタンガムの質量比は  
5 1 : 4 ~ 4 : 1 のとき、ゲル強度が高く、ほとんど排水のない水性ゲル化物を得ることができる。この比率を外れるところでは、十分な強度を持ったゲルは得られず、ほとんど粘性液に近いものとなった。

好ましくは、ガラクトマンナン類より選ばれる少なくとも1種以上の糊料と、キサンタンガムの総和の濃度は水性組成物中において、0.1  
10 ~ 10 質量%、好ましくは0.3 ~ 5 質量%、さらに好ましくは0.5 ~ 3 質量%であるとき、強固なゲルを形成する。0.1 質量%より低い濃度でもゲル化物は得られ、弱いゲルが目的を果たすような場合などには適している。

さらに高いゲル強度を有するゲル組成物を得るために、ガラクトマンナン類およびキサンタンガムの一部もしくは全部が加熱処理し改質されたものを用いてもよい。加熱処理品としては、ガラクトマンナン類では水分が50%以下、55 ~ 100℃で5分 ~ 200時間、もしくは10  
15 0 ~ 150℃で1分 ~ 50時間処理されたもの、キサンタンガムでは水分が50%以下55 ~ 150℃で1時間 ~ 50時間処理されたものが好ましい。これらの処理方法については特開2000-26504で開示されている。

従来金属イオン封鎖剤は、洗剤、化粧品、家庭用品、染料などに、洗浄性能の向上、変質変色の防止を主な目的として使用されている。本発  
25 明においては、それら金属イオン封鎖剤を1種または2種以上の混合で、それらの1gがアルカリ土類金属イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等) を30mg以上1000mg未満、好ましくは50mg以上700mg未満、更に好ましくは70mg以上500mg未満封鎖するpHに調整して用いる。pH調整剤は水溶性で酸性またはアルカリ性を示す既知のもので

良く、特に限定するものではない。

ガラクトマンナン類とキサンタンガムの総和質量とそのような金属イオン封鎖剤の総質量の比は、1 : 10 ~ 99 : 1、好ましくは1 : 5 ~ 50 : 1、さらに好ましくは、1 : 2 ~ 25 : 1であると良い。この比率で用いることで、水性組成物のゾル-ゲル転移温度は低下し、さらにゾルの粘度が低くなるため、加工の容易なゲル組成物を得ることができる。このゾルを冷却すると、高いゲル強度を有する水性ゲル組成が得られる。金属イオン封鎖剤の比率がこれよりも低いときは、ゾル-ゲル転移温度の低下度合が不十分であり、逆に比率が高いときは、最終的に得られる水性ゲル化物のゲル強度が低くなるため本発明の目的にそぐわない。また金属イオン封鎖剤がアルカリ土類金属イオンを封鎖する量が30 mg / g より少ない pH に調整されたとき、ゾル-ゲル転移温度の低下度合は不十分であり、本発明の目的にそぐわない。

好ましくは水溶液の pH は 5 ~ 12 に調整されるのが良い。金属イオン封鎖剤の多くはこの範囲で、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオンを良く封鎖するためであるが、ヒドロキシエタンジホスホン酸のように、pH に関わらず封鎖能を有するものもあるため、必ずしもこの限りではない。また水性ゲルの使用目的にもよるが、人の肌に直接触れるような、医薬品、化粧品などでは安全性を考慮し、その pH の範囲が好ましい。ただし、芳香剤などの家庭用品、家庭用雑貨やその他、人体に触れないような剤型においてはその限りではない。

本発明に使用できる金属イオン封鎖剤の例を挙げると、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) およびその塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA) およびその塩、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸 (DHEDDA) およびその塩、1, 3-プロパンジアミン四酢酸 (1, 3PDTA) およびその塩、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) およびその塩、トリエチレンテトラミン六酢酸 (THA) およびその塩、ニトリロ三酢酸 (NTA) およびその塩、トリボ

リリン酸およびその塩（TPP）、ヘキサメタリン酸およびその塩（HMP）、ヒドロキシエタンジホスホン酸およびその塩（HEDP）、フィチン酸およびその塩、ほう酸およびその塩、グルコン酸およびその塩、クエン酸およびその塩、リンゴ酸およびその塩、酒石酸およびその塩、  
5 コハク酸およびその塩などが挙げられる。

それらの中でも、エチレンジアミン四酢酸およびその塩、トリポリリン酸およびその塩、ヘキサメタリン酸およびその塩、ヒドロキシエタンジホスホン酸およびその塩を用いるのが好ましい。

また従来、クエン酸、リンゴ酸などは食品分野において、酸味料として広く使用されているが、そこではpHを4以下に保つことで、菌の繁殖を防ぐという目的を含むこともあり、そのような酸性下では、ガラクトマンナンとキサンタンガムのゲル強度が低下するため、本発明とは目的が異なる。

なお、本発明の水性ゲル組成物にその他の成分として、水溶性アルコール、水溶性高分子、界面活性剤、固体、半固体、液状の油剤、無機塩、  
15 有機塩、防腐・抗菌剤、酸化防止剤、香料等を目的の物性に応じて配合してもよい。また、その他の成分を配合することについては本発明の特性を損なわない範囲であれば何ら問題ない。

それぞれ特に限定されるものではないがいくつか例を挙げると、水溶性アルコール類としてはエタノール、イソプロパノール等の低級アルコール；ソルビトール、キシリトール、マルトース等の糖アルコール；プロピレングリコール、1，3-ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール等の多価アルコールが挙げられる。

水溶性高分子としてはアラビアゴム、グアーガム、カラギーナン、ペクチン、マルメロ等の植物系高分子、デキストラン、サクシノグルカン、  
25 プルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、ゼラチン等の動物系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系高分子；ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー等のビニ

ル系高分子；ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系高分子等がある。

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤としては、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等；アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッケン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合等のカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤等が挙げられる。

油剤としては天然動植物油脂類、及び半合成油脂、炭化水素油、高級脂肪酸、エステル油、シリコーン油等があるが、天然動植物油脂類、及び半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、オリーブ油、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、小麦胚芽油、ゴマ油、米胚芽油、米糠油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、月見草油、トウモロコシ油、菜種油、馬脂、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマワリ油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、綿実油、ヤシ油、硬化ヤシ油、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、ラノリン脂肪酸イソプロピル、POEラノリンアルコールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエステル等；炭化水素としてはスクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、マイクロクリスタ

リンワックス、ワセリン等；高級脂肪酸としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等；エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、イソステアリン酸イソステアリル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、2-エチルヘキサン酸セチル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、オクタン酸セチル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、コハク酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、リノゴ酸ジイソステアリル等；グリセライド油としては、トリイソオクタン酸グリセライド、トリイソステアリン酸グリセライド、トリイソパルミチン酸グリセライド、トリ2-エチルヘキサン酸グリセライド、トリミリスチン酸グリセライド等；シリコーン油としてはジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、オクタメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ステアロキシシリコーン等の高級アルコキシ変成シリコーン、アルキル変成シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、高級脂肪酸エーテル変性シリコーン等が挙げられる。

防腐・抗菌剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール類、サリチル酸、塩化ベンザルコニウム等が挙げられる。

酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキソトルエン等が挙げられる。

本発明の水性ゲル組成物の製造方法について次に示すが、製造方法は必ずしもこれに限定されるわけではない。

ガラクトマンナン類の中から選ばれる少なくとも1種以上の糊料とキサンタンガムの所定の量を水に添加後、プロペラなどを用いて分散させ、  
5 70℃以上95℃未満に加熱してそれらを完全に溶解させる。その後、金属イオン封鎖剤を加え、さらにpH調整剤を添加することで、アルカリ土類金属イオンを一定量以上封鎖するpHに水溶液を調整し、水溶性アルコール、水溶性高分子、界面活性剤、固体、半固体、液状の油剤、無機塩、有機塩、防腐・抗菌剤、酸化防止剤、香料等のその他の添加成分を加える。得られたゾルを好みの型に流し込み、10～30℃で30  
10 ～60分間冷却することで水性ゲル組成物を得る。このとき、ガラクトマンナン類から選ばれる糊料とキサンタンガムを溶解させるときの温度は70℃未満でも可能ではあるが、よりゲル強度が高い水性ゲル組成物を得るためには70℃以上が好ましい。また、型に流し込んだ後の冷却  
15 温度についても、よりゲル強度が高い水性ゲル組成物を得るためには、30℃以下が好ましい。

また、金属イオン封鎖剤を糊料溶解前の精製水に溶解し、アルカリ土類金属イオンを一定量以上封鎖するpHに調整後、糊料を加えて加熱溶解するという製造方法でも良い。このようにして得られた水性ゲル組成物  
20 物は、先に記載した製造方法で得られた水性ゲル組成物と、粘度及びゲル強度等の点で全く同様のものとなる。

また、このようにして得られた水性ゲル組成物を、60～80℃で加熱溶解してゾル状態に戻し、その後ゾルを好みの型に流し込み、10～30℃で30～60分間冷却することで再び水性ゲル組成物を得ることも  
25 できる。このようにして得られた水性ゲル組成物も、再加熱前の水性ゲル組成物と、粘度及びゲル強度等の点で全く同様のものとなる。ここで、一度ゲル化した水性ゲル組成物を加熱溶解する際の再加熱温度は、均一なゾル溶液を得るためには60℃以上が好ましい。また、一度ゲル化したものを加熱溶解して型に流し込んだ後の冷却温度は、再加熱前の

ゲルと同程度のゲル強度の水性ゲル組成物を得るためには30℃以下が好ましい。

香料、熱に不安定な物質、揮発性物質などの、熱を嫌う物質を加えるタイミングとしては、糊料溶解後60℃まで冷却後に添加することが好ましい。こうすることで、余計な熱履歴がかからず、物質をロスすることが抑えられる。

また、一度ゲル化した水性ゲル組成物を、60～80℃で加熱溶解してゾル状態にし、60℃まで冷却後にそれら物質を添加し、その後ゾルを好みの型に流し込み、10～30℃で30～60分間冷却することで水性ゲル組成物を得ることもできる。このようにして得られた水性ゲル組成物も、再加熱前の水性ゲル組成物と、粘度及びゲル強度等の点で全く同様のものとなる。

本発明の水性ゲル組成物は、上記に記載したようにゾル化する場合の再加熱が容易であるという特性を有するため、製造時における再加熱時間が短縮され、ゾル化のためのエネルギーコストが安くなる。また、ゾルは一定の流動性を有するため、充填時の配管への加熱が必要なく、加熱による成分の劣化が生じない。また、一定量を正確に充填することが容易となるため、充填の作業性が高まる。

パックは古くから用いられている化粧品の一つであり、顔のみならず、首、肩、腕、脚などの部分用ばかりか、全身にも用いられる。ピールオフタイプ、ふき取りまたは洗い流しタイプ、固化後剥離タイプ、貼布タイプなど多種多様な製剤があり、パックからくる水分、保湿剤、エモリエント剤と、パックの閉塞効果により、皮下からくる水分によって保水され、皮膚を柔軟にする。

本発明の水性ゲル組成物は、その性能、加工性から、不織布に塗布する貼布タイプのパック状化粧料のゲル素材としても有用性が高い。

本発明の水性ゲル組成物を含む、パック状化粧料を得る方法として、ガラクトマンナン類、キサンタンガム、金属イオン封鎖剤、グリセリン、プロピレングリコール、精製水を攪拌しながら、80℃、30分加温溶

解し、pH調整剤でpH5～12に調整し、その他香料や美容成分などを添加し冷却する。得られたゲル組成物を加温溶解し、溶液を不織布にうすく塗り、冷却固化した後、顔型、四角など所望の形に切り抜くことで、パック状化粧料を得る。こうして得られたパック状化粧料は香料や美容成分を損なうことなく、使用感も良好であった。

本発明の水性ゲル組成物においては医薬品、医療器具、医薬材料、化粧品、家庭用品、家庭用雑貨、食品だけでなく、材料として建築、農業、飼料、肥料、塗料、インキ、セラミックス、樹脂または接着剤などの工業分野に幅広く利用することができる。

本発明においてはガラクトマンナン類とキサンタンガムと金属イオン封鎖剤で作る水性ゲル組成物であり、ゲル強度が高く、加工性に優れ、医薬品、医療器具、医薬材料、化粧品、家庭用品、家庭用雑貨、食品だけでなく、材料として建築、農業、飼料、肥料、塗料、インキ、セラミックス、樹脂または接着剤などの工業分野に幅広く利用することができる。なお、本発明品は各産業に利用する際に他の第三成分を配合して利用することが可能である。その際全ての成分を同時に配合し溶解する方法はもちろんのこと、熱に不安定な成分などは、ゲル組成物を再加熱し、ゾル状態を得た後に配合する方法も可能である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

本発明を以下実施例、比較例によって具体的に説明するが、これらは本発明を例証するためのものであって、本発明を何ら限定するものではない。

表 1

1 g の金属イオン封鎖剤が封鎖できるアルカリ土類金属イオンの量 (mg) の一例を表 1 に示す。

| 金属イオン封鎖剤                | EDTA<br>注 1) | NTA-<br>3Na<br>注 2) | TPP-<br>5Na<br>注 3) | HMP-<br>6Na<br>注 4) | HEDP<br>-4Na<br>注 5) | CA-<br>3Na<br>注 6) | EDTA<br>注 1) | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>注 7) |
|-------------------------|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------|--|
| pH                      | 10           | 10                  | 10                  | 10                  | 10                   | 10                 | 4            | 10                                       |
| Ca <sup>2+</sup> (mg/g) | 135          | 124                 | 58                  | 68                  | 316                  | 63                 | 19           | 1.32                                     |
| Mg <sup>2+</sup> (mg/g) | 82           | 76                  |                     |                     |                      |                    |              |  |

注 1) エチレンジアミン四酢酸として帝国化学産業社製市販品を使用。

注 2) ニトリロ三酢酸三ナトリウムとして帝国化学産業社製市販品を使用。

注 3) トリポリリン酸ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

5 注 4) ヘキサメタリン酸ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

注 5) ヒドロキシエタンジホスホン酸ナトリウムとしてヘンケル社製市販品を使用。

注 6) クエン酸三ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

注 7) リン酸二水素ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

#### 10 1. 水性ゲル組成物の調製

水性ゲル組成物は、表 2 及び 4 に示す配合で調製を行った。具体的には、25℃の精製水①を羽根型攪拌機で攪拌しながら、精製水中に糊料を徐添した。糊料を分散させた後、加温を開始し、80℃で30分攪拌して溶解した。金属イオン封鎖剤を加え、pH調整剤を加えてpHを調整した後、80℃の精製水②をpH10に調整された状態で添加攪拌した。得られたゾルを深型シャーレに流し込み、25℃60分間冷却することにより、実施例1～10の配合の水性ゲル組成物及び比較例1～7のゲルを、それぞれ500gずつ得た。

#### 2. ゲル強度（破断強度）の測定

20 1で調製した溶液を深型シャーレ（60mmφ×60mm）にやや溢れる程度に分注した後、25℃で24時間静置した。その後シャーレからはみ出した部分をナイフで平らにカットしてサンプルとした。破断強度はレオメーター（不動工業製：レオメーターCW型）を用いて評価した。試作品を直接圧縮するアダプターとして直径10mm円盤型を取り付け、圧縮速度30cm/分にて圧縮して破断するまで歪ませ、破断強度を測定した。結果は実施例1～10は表3に、比較例1～7は表5に示した。

#### 3. ゾルの粘度測定と評価

1で調製した溶液の粘度を、60℃、BL型粘度計、6rpm、1分

後の読み値を換算することで粘度値を測定した。流し込み成型などの操作を行うとき、溶液の粘度が10000 mPa・sを下回るときは作業が容易で、逆に30000 mPa・sを上回ると困難になったため、評価は○（10000 mPa・s未満）、△（10000～30000 mPa・s未満）、×（30000 mPa・s以上）とし、○および△を合格、×を不合格とした。結果は実施例1～10は表3に、比較例1～7は表5に示した。

#### 4. ゾルーゲル転移温度測定と評価

1で調製した溶液の粘度を、80℃から徐冷しながら、BL型粘度計、  
6rpmで測定を続け、読み値が急激に上昇した時(80℃のときの3  
倍以上)の温度を測定しゾルーゲル転移温度とした。ゾルーゲル転移温  
度は低い程加工性は良く、特に55℃を下回るときに加工性は良好で、  
一方ゾルーゲル転移温度が60℃を上回るとき、加工性は著しく低下し  
たため、評価は○(55℃未満)、△(55~60℃未満)、×(6  
0℃以上)とし、○および△を合格、×を不合格とした。結果は実施例  
1~10は表3に、比較例1~7は表5に示した。

表 2

実施例 1 ~ 10 (配合)

[illegible]

|          |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 合計       | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 水溶液の pH9 | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |

注 9) 三栄源 F・F・I 社製市販品を使用。

注 10) 三栄源 F・F・I 社製市販品を 120℃ 下で 10 分間加熱処理して使用。

注 11) ケルコ社製市販品を使用

- 5 注 12) 加熱処理したキサンタンガムとして日清製油社製市販品を使用。

表 3

実施例 1～10 (結果)

| 実施例 No.                   | 1         | 2         | 3         | 4         | 5         | 6         | 7         | 8         | 9          | 10        |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| 破断強度 (g/cm <sup>2</sup> ) | 250       | 322       | 96        | 108       | 317       | 309       | 330       | 307       | 295        | 325       |
| 粘度試験<br>(mPa・s)           | ○<br>1960 | ○<br>5020 | ○<br>1500 | ○<br>1480 | ○<br>5960 | ○<br>4900 | ○<br>9520 | ○<br>7000 | △<br>12200 | ○<br>6300 |
| リルゲル温度                    | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○          | ○         |

表 4

- 10 比較例 1～7 (配合)

| 比較例 No.                          | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 成分                               | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| D-カストビ-ンガム A                     | 0.5 |     | 0.9 | 1.6 |     |     |     |
| D-カストビ-ンガム B                     |     | 0.5 |     |     | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| キサンタンガム A                        | 0.5 |     | 2.1 | 0.4 |     |     |     |
| キサンタンガム B                        |     | 0.5 |     |     |     | 0.5 | 0.5 |
| カラギーナン                           |     |     |     |     | 0.5 |     |     |
| EDTA                             |     |     |     |     |     | 0.1 |     |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |     |     |     |     |     |     | 0.2 |
| PH 調整剤                           |     |     |     |     |     | 適量  | 適量  |
| 精製水①                             | 90  | 90  | 90  | 90  | 90  | 90  | 90  |
| 精製水②<br>(pH 調整水)                 | 残量  | 残量  | 残量  | 残量  | 残量  | 残量  | 残量  |
| 合計                               | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 水溶液の pH                          | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 4   | 10  |

表 5

比較例 1～7 (結果)

| 比較例 No.                      | 1   | 2   | 3  | 4   | 5   | 6   | 7   |
|------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| 破断強度<br>(g/cm <sup>2</sup> ) | 252 | 320 | 90 | 109 | 310 | 267 | 285 |

|                 |       |       |       |       |      |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 粘度試験<br>(mPa・s) | ×     | ×     | ×     | ×     | ○    | ×     | ×     |
|                 | 32300 | 68200 | 45500 | 39000 | 6240 | 64200 | 66700 |
| ゲル化温度           | ×     | ×     | ×     | △     | △    | ×     | ×     |

これらの結果より、本発明品が破断強度の強いこと、60℃での粘度が低く、ゾルーゲル転移温度が低い水性ゲル化物であることが示された。

- 一方比較品1～4は、破断強度は本発明品とほぼ同等であるが、粘度が高く、60℃では既にゲル化が始まっているものもあり、取り扱いが困難であった。また比較例5では、キサンタンガムの代わりにカラギーナンを用い、破断強度、粘度が本発明品と類似のものが得られたが、保存による排液が激しく、使用に耐えられるものではなかった。さらに比較例6、7は本発明とは異なり、アルカリ土類金属イオンを封鎖する能力の低いpH域に調整したものおよび、アルカリ土類金属イオンを封鎖する能力の低い金属イオン封鎖剤を配合したものであるが、ゾルの粘度を下げる効果が小さく、ゾルーゲル転移温度もほぼ変化せず、未添加の比較例2と比べてもほとんど差がなかった。

#### 5. フェイスマスクの調製と評価

- 水性ゲル組成物は、表6に示す配合で調製を行った。具体的には、25℃の精製水①を羽根型攪拌機で攪拌しながら、精製水中に糊料を徐添した。糊料を分散させた後、加温を開始し、80℃で30分攪拌して溶解した。金属イオン封鎖剤（HMP-6Na：ヘキサメタリン酸ナトリウム）を加えpH9に調整した後、80℃の精製水②をpH9に調整した状態で添加攪拌した。その後30℃以下まで放冷することで水性ゲル組成物を得た。

- 得られた水性ゲル組成物を65℃に加温し、リモネン等のその他成分を添加した。その後、不織布に約1mmの厚さに塗り、冷却後顔型に切り抜き、水性ゲル組成物を塗布したフェイスマスクを得た。65℃では粘度が高く、上手く不織布に塗れない場合は、再度加熱して十分に粘度を低くしておき、その温度を保ったまま、速やかに塗ることで調製した。

上記の様にして得たフェイスマスクを、被験者10名の顔に貼り、香りの強さにより、リモネンの残量について検証した。その際リモネン未

添加の比較例 10 の香りを基準 0 (0 点) として、香りが強くなるにしたがい、+ (1 点)、++ (2 点)、+++ (3 点) と評価し、 $\Sigma$  (人数  $\times$  点数) の数値で表した。結果は表 6 に示した。

表 6

## 5 処方例

|               | 実施例 11 | 実施例 12 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 |
|---------------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 成分            | (%)    | (%)    | (%)   | (%)   | (%)    |
| 精製水①          | 90     | 90     | 90    | 90    | 90     |
| 精製水②<br>(pH9) | 残量     | 残量     | 残量    | 残量    | 残量     |
| キサンタンカラムB     | 0.5    | 0.5    | 0.5   | 0.5   | 0.5    |
| ロ-カストヒ-ンカラムB  | 0.5    | 0.5    | 0.5   | 0.5   | 0.5    |
| HMP-6Na       | 0.2    | 0.2    | —     | —     | —      |
| pH 調整剤        | 適量     | 適量     | 適量    | 適量    | —      |
| HCO-60 (注 13) | 0.2    | 0.2    | 0.2   | 0.2   | 0.2    |
| リモネン          | 0.01   | 0.02   | 0.01  | 0.05  | —      |
| カ-リセリン        | 5      | 5      | 5     | 5     | 5      |
| プロピレングリコール    | 5      | 5      | 5     | 5     | 5      |
| メチルパラベン       | 0.1    | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1    |
| 計             | 100    | 100    | 100   | 100   | 100    |
| 評価            | 17 点   | 24 点   | 2 点   | 9 点   | 0 点    |
| +++ (3 点)     | 1 人    | 6 人    | 0 人   | 0 人   | —      |
| ++ (2 点)      | 6 人    | 2 人    | 0 人   | 1 人   | —      |
| + (1 点)       | 2 人    | 2 人    | 2 人   | 7 人   | —      |
| 0 (0 点)       | 1 人    | 0 人    | 8 人   | 2 人   | —      |

注 13) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油として、花王(株)社製を使用。

この結果より、実施例 11, 12 は、リモネン配合により、芳香が基準と比べて顕著に感じられているのに対し、比較例 8 では基準との差を感じる人がほとんどなく、リモネンを増量した比較例 9 でようやく、実施例 11 と同等の芳香が得られた。比較例では不織布に塗る際に、粘度が高く、80℃までの再加熱が必要だったため、その際リモネンが揮発して失われてしまい、以上の様な評価結果になったと考えられる。

## 請求の範囲

1. A成分：1種類以上のガラクトマンナン類からなる糊料、B成分：キサンタンガム、C成分：1種類以上の金属イオン封鎖剤、及び水を含む水性ゲル組成物であって、該水性ゲル組成物のpHが、C成分1g当たりが30mg以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるpH範囲内であって、それらの質量比がA成分：B成分＝1：4～4：1、かつ、（A成分＋B成分）：C成分＝1：10～99：1である水性ゲル組成物。
2. 水性ゲル組成物中の（A成分＋B成分）の含量が0.1～10質量％であることを特徴とする請求項1記載の水性ゲル組成物。
3. C成分1g当たりが30mg以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるpHの範囲が、pH5～12の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性ゲル組成物。
4. ゾルーゲル転移温度が45～60℃の範囲にあることを特徴とする請求項1～3に記載の水性ゲル組成物。
5. 請求項1～4記載の水性ゲル組成物を含有するパック状化粧料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06214

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L5/00, A61K7/00, A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L5/00, A61K7/00, A61K7/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P,A       | JP 2002-87993 A (Shiseido Co., Ltd.),<br>27 March, 2002 (27.03.02),<br>Claims; Par. Nos. [0001], [0013], [0014], [0031];<br>examples<br>(Family: none) | 1-5                   |
| P,A       | JP 2002-60546 A (The Nisshin Oil Mills, Ltd. et<br>al.),<br>26 February, 2002 (26.02.02),<br>Claims; examples<br>(Family: none)                        | 1-5                   |
| A         | JP 3-196834 A (Asahi Optical Co., Ltd.),<br>28 August, 1991 (28.08.91),<br>Claims; examples<br>& JP 2958033 B  | 1-5                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 24 September, 2002 (24.09.02)

Date of mailing of the international search report  
 08 October, 2002 (08.10.02)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06214

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P,A       | JP 2001-346527 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.),<br>18 December, 2001 (18.12.01),<br>Claims; examples<br>(Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 3-81213 A (Kose Cosmetic Co., Ltd.),<br>05 April, 1991 (05.04.91),<br>Claims; examples<br>(Family: none)                 | 1-5                   |
| A         | JP 2000-26504 A (The Nisshin Oil Mills, Ltd.),<br>25 January, 2000 (25.01.00),<br>Claims; examples<br>(Family: none)        | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L5/00, A61K7/00, A61K7/48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L5/00, A61K7/00, A61K7/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| P, A            | JP 2002-87993 A (株式会社資生堂)<br>2002.03.27, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0013】、【0014】、【0031】及び実施例<br>(ファミリーなし) | 1-5              |
| P, A            | JP 2002-60546 A (日清製油株式会社 外1名)<br>2002.02.26, 特許請求の範囲及び実施例<br>(ファミリーなし)                          | 1-5              |
| A               | JP 3-196834 A (旭光学工業株式会社)  | 1-5              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.09.02

国際調査報告の発送日

08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野寺 務



4J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き). 関連すると認められる文献 |  |                  |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| P, A                 | 1991. 08. 28, 特許請求の範囲及び実施例<br>& JP 2958033 B                             |                  |
|                      | JP 2001-346527 A (武田薬品工業株式会社)<br>2001. 12. 18, 特許請求の範囲及び実施例<br>(ファミリーなし) | 1-5              |
|                      | A JP 3-81213 A (株式会社小林コーセイ)<br>1991. 04. 05, 特許請求の範囲及び実施例<br>(ファミリーなし)   | 1-5              |
| A                    | JP 2000-26504 A (日清製油株式会社)<br>2000. 01. 25, 特許請求の範囲及び実施例<br>(ファミリーなし)    | 1-5              |